

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 01 March 2001 (01.03.01)	
International application No.: PCT/JP00/05563	Applicant's or agent's file reference: 100-1028
International filing date: 18 August 2000 (18.08.00)	Priority date: 19 August 1999 (19.08.99)
Applicant: KATO, Kiyoo	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
13 November 2000 (13.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: J. Zahra
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WATANABE, Junzo
Akasaka Habitation Building
3rd floor
3-5, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 01 août 2001 (01.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 100-1028	
International application No. PCT/JP00/05563	International filing date (day/month/year) 18 août 2000 (18.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA 2-6, Dojimahama 1-chome Kita-ku Osaka-shi Osaka 530-8205 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA 2-6, Dojimahama 1-chome Kita-ku Osaka-shi Osaka 530-8205 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Shinji IGARASHI
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WATANABE, Junzo
Akasaka Habitation Building
3rd floor
3-5, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 11 février 2002 (11.02.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 100-1028	
International application No. PCT/JP00/05563	International filing date (day/month/year) 18 août 2000 (18.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address SHIMIZU, Atsushi 3-14-3-210, Musashidai Fuchu-shi Tokyo 183-0042 Japan (applicant for all designated States except US)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address SHIMIZU, Atsushi 3-14-3-210, Musashidai Fuchu-shi Tokyo 183-0042 Japan (applicant for US and inventor for all designated States)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Shinji IGARASHI
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

27
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 100-1028	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05563	International filing date (day/month/year) 18 August 2000 (18.08.00)	Priority date (day/month/year) 19 August 1999 (19.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 63/672		
Applicant ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 November 2000 (13.11.00)	Date of completion of this report 22 November 2000 (22.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05563

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

~~These elements were available or furnished to this Authority in the following language~~ _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 3-249211, A (Teijin Ltd.), 7 November 1991

Document 2: JP, 60-53531, A (Toray Industries, Inc.), 27 March 1985

Claims 1-5

The invention described in Claims 1-5 involves an inventive step relative to Documents 1-2 cited in the international search report.

Documents 1 and 2 do not disclose poly(ether-ester) elastomers characterized in that they have a content of heteropoly acids of 10-900 ppb by weight and that the content of high-molecular-weight poly(oxytetramethylene glycol) molecules is no more than 10 wt% of the total weight of poly(oxytetramethylene glycol) molecules, wherein said high-molecular-weight poly(oxytetramethylene glycol) is defined as poly(oxytetramethylene glycol) having a molecular weight at least 6 times the overall number average molecular weight of the poly(oxytetramethylene glycol); and due to this feature the invention in the present application offers the advantageous effects that low-temperature properties, flexural resistance, wear resistance and elastic recovery are superior to those of prior poly(ether-ester) elastomers, and it gives high

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/05563

mechanical strength and elongation, low permanent compression strain, a high softening temperature, mould release properties in injection moulding and moulded products with a non-tacky surface feel which are unobtainable by the prior art.



特 許 協 力 条 約

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 100-1028	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/05563	国際出願日 (日.月.年) 18.08.00	優先日 (日.月.年) 19.08.99
出願人(氏名又は名称) 旭化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

- ☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
- ☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
- ☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。
☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 2 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

数平均分子量が500～4000であり、分子量分布 (M_w/M_n) が2.0以下であり、高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール含有量が10重量%以下であり、ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbであるポリオキシテトラメチレングリコールの単位を、ポリエーテルエステルエラストマーの重量に対して10～90重量%含有するポリエーテルエステルエラストマー。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/672

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-249211, A (帝人株式会社)、 7. 11月. 1991 (07. 11. 91)、第1頁左下欄第5行 - 同頁右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 60-53531, A (東レ株式会社)、 27. 3月. 1985 (27. 03. 85)、第1頁左下欄第5行 - 同頁右下欄第8行 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 1 日 (01.03.2001)

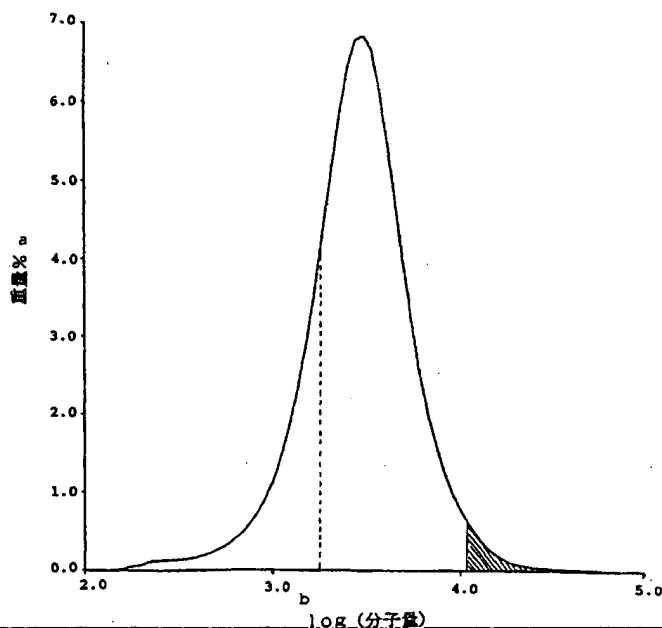
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/14447 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 63/672 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05563 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤清雄 (KATO, Kiyoo) [JP/JP]; 〒216-0001 神奈川県川崎市宮前区野川 537-10 Kanagawa (JP).
(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 18 日 (18.08.2000)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉岡正志 (YOSHIOKA, Masashi); 〒107-0052 東京都港区赤坂 1 丁目 3 番 5 号 赤坂アビタシオンビル 3 階 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願平 11/233014 1999 年 8 月 19 日 (19.08.1999) JP (81) 指定国 (国内): DE, JP, KR, US.
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP). 清水 敦 (SHIMIZU, Atsushi) [JP/JP]; 〒183-0042 東京都府中市武蔵台 3-14-3-210 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYETHERESTER ELASTOMER

(54) 発明の名称: ポリエーテルエステルエラストマー



(57) Abstract: A polyetherester elastomer containing, based on the elastomer, 10 to 90 wt.% polyoxytetramethylene glycol units which have a number-average molecular weight of 500 to 4,000, a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 2.0 or less, a content of high-molecular polyoxytetramethylene glycol units of 10 wt.% or lower, and a heteropolyacid content of 10 to 900 ppb by weight.

a...wt. %
b...log (MOLECULAR WEIGHT)

[続葉有]



(57) 要約:

数平均分子量が500～4000であり、分子量分布 (M_w/M_n) が2.0以下であり、高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール含有量が10重量%以下であり、ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbであるポリオキシテトラメチレングリコールの単位を、ポリエーテルエステルエラストマーの重量に対して10～90重量%含有するポリエーテルエステルエラストマー。

明 細 書

ポリエーテルエステルエラストマー

技術分野

本発明はポリエーテルエステルエラストマーに関する。更に詳細には、本発明は、(A) 少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、(B) 少なくとも1種の炭素数2～10の脂肪族ジオール又は脂環式ジオール、及び

(C) 特定の分子量、分子量分布、高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量、及びヘテロポリ酸含有量を有するポリオキシテトラメチレングリコールからなる共重合体を包含するポリエーテルエステルエラストマーであって、ポリオキシテトラメチレングリコール単位を該ポリエーテルエステルエラストマーの重量に対して10～90重量%含有するポリエーテルエステルエラストマーに関する。本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、低粘度でありながらも高い耐熱性を有する特定のポリオキシテトラメチレングリコールをソフトセグメントとして含有することから、低温特性、耐屈曲性、耐磨耗性および弾性回復性などのエラストマーとして必要な基本的性能に優れるのみならず、従来得られなかった高い機械的強度や伸び、小さい圧縮永久歪み、高い軟化温度、射出成形における金型離型性、成形品表面のべたつきのない指触感を

有する。

従来技術

主としてポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとし、ポリオキシテトラメチレングリコールをソフトセグメントとしてなるポリエーテルエステルブロック共重合体である熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマーは、ゴム状弾性と耐候性を有するエラストマーとして電気・電子部品、自動車部品、繊維、フィルム等に用途を拡大している。

現在、ポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメントとしては、ポリオキシテトラメチレングリコールが広く使用されている。しかしながら、ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量や分子量分布によっては、以下のような問題が生じることがある。ポリエーテルエステルエラストマー中のポリオキシテトラメチレングリコールはその線状構造に由来して低温領域において結晶化する場合があります、ポリエーテルエステルエラストマーの使用条件によっては、低温特性や弾性回復性等の物性が不十分となる。このような問題を解決する為に、原料のポリオキシテトラメチレングリコールの分子量分布 (M_w / M_n) を狭くし、数平均分子量 (M_n) を比較的小さくする試みが行なわれている (日本国特開昭 54-158497 号公報及び日本国特開昭 60-55027 号公報を参照)。

従来、ポリオキシテトラメチレングリコールを得るための技

術として、日本国特開昭 5 9 - 2 1 5 3 2 0 号公報（米国特許第 4 5 6 8 7 7 5 号に対応）の製造方法が知られており、日本国特開昭 6 1 - 1 2 3 6 2 6 号公報（米国特許第 4 6 5 8 0 6 5 号に対応）及び日本国特開昭 5 9 - 2 2 1 3 2 6 号公報（米国特許第 4 5 6 8 7 7 5 号に対応）には得られたポリオキシテトラメチレングリコールの分子量分布に関する記載がある。また、ポリオキシテトラメチレングリコールに含まれるオリゴマーを除去するための技術としては、日本国特開昭 6 1 - 1 2 3 6 2 9 号公報（米国特許第 4 6 7 7 2 3 1 号に対応）に薄膜蒸

留装置を使用する方法が記載されており、日本国特開昭 6 0 - 1 0 8 4 2 4 号公報には水とアルコール溶剤を用いてオリゴマーとポリオキシテトラメチレングリコールとを分別する方法が記載されている。また、ポリオキシテトラメチレングリコールに残存する重合触媒の含有量を調整するための技術に関しては、日本国特開昭 6 1 - 1 1 8 4 2 0 号公報、日本国特開昭 6 1 - 1 1 5 9 3 4 号公報（共に米国特許第 4 6 7 7 2 3 1 号に対応）等に記載されている、炭化水素またはハロゲン化炭化水素である有機溶媒をポリオキシテトラメチレングリコールに添加して触媒を分離させる方法や、日本国特開昭 6 1 - 1 2 3 6 2 9 号公報（米国特許第 4 6 7 7 2 3 1 号に対応）に記載されている吸着剤を用いる方法等が知られている。

ポリエーテルエステルエラストマーの原料となるポリオキシテトラメチレングリコールの分子量、分子量分布、オリゴマー

含有量、残存重合触媒含有量などはポリエーテルエステルエラストマーの品質にかかわる重要な因子であるにも関わらず、従来、ポリオキシテトラメチレングリコールの特性がポリエーテルエステルエラストマーの物性に与える影響についての詳細は知られていなかった。また、ポリオキシテトラメチレングリコールの特性を精細に調整することによって、種々の物性が高度にバランスよく調整されたポリエーテルエステルエラストマーも存在しなかった。

ポリエーテルエステルエラストマーは現在広範な用途に用いられ、今後もその用途が多岐に拡大されると期待される重要な材料である。それ故、ポリエーテルエステルエラストマーの改良及び品質の向上が常に望まれている。更に、種々の利用分野において、それぞれ異なった特性の改善が求められている。

発明の概要

以上のような状況に鑑み、本発明者らは、種々の物性がバランスよく調整された、優れたゴム状弾性を有する新規なポリエーテルエステルエラストマーを開発すべく鋭意研究を行った。その結果、本発明者らは、特定の分子量、分子量分布、高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量、及びヘテロポリ酸含有量を有する、低粘度でありながらも高い耐熱性を示すポリオキシテトラメチレングリコールを用いてポリエーテルエステルエラストマーを製造すると、得られたポリエーテル

エステルエラストマーは低温特性、耐屈曲性、耐磨耗性および弾性回復性などのエラストマーとして必要な基本的性能に優れるのみならず、従来得られなかった高い機械的強度や伸び、小さい圧縮永久歪み、高い軟化温度、射出成形における金型離型性、成形品表面のべたつきのない指触感を有することを見出した。本発明は、このような新たな知見に基づいて完成されたものである。

従って、本発明の目的は、種々の物性がバランスよく調整されたポリエーテルエステルエラストマーを提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行なう以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

添付の図面において：

図1は、製造例1～4において使用される、ポリエーテルエステルエラストマーの長鎖ジオール成分となる特定のポリオキシテトラメチレングリコールの製造システムの概略図である。

図2は製造例1で合成したPTMGのクロマトグラムであって、分子量分布を示し、横軸は分子量の対数(log)、縦軸は全PTMG分子の合計重量に対する各分子の重量%であり、破線と横軸との交点は数平均分子量の対数値を表し、斜線部分の面積は数平均分子量の6倍以上の分子量を有するPTMG分子の

量を表す。

(符号の説明)

- | | |
|-----|----------|
| 1 : | 攪拌機 |
| 2 : | 反応装置 |
| 3 : | 水供給槽 |
| 4 : | 第 1 相分離槽 |
| 5 : | 蒸留器 |
| 6 : | 第 2 相分離槽 |
| 7 : | 吸着カラム |
-
- | | |
|------|----------|
| 8 : | 蒸留塔 |
| 9 : | 第 3 相分離槽 |
| 10 : | 減圧蒸留器 |

発明の詳細な説明

本発明によれば、(A) 少なくとも 1 種の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、

(B) 少なくとも 1 種の炭素数 2 ～ 10 の脂環式ジオール又は脂肪族ジオール、及び

(C) ポリオキシテトラメチレングリコールからなる共重合体を包含するポリエーテルエステルエラストマーであって、

該ポリエーテルエステルエラストマーはポリオキシテトラメチレングリコール単位を、該ポリエーテルエステルエラスト

マーの重量に対して10～90重量%含有し、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(4)の特性を有することを特徴とする、ポリエーテルエステルエラストマーが提供される。

(1) 数平均分子量が500から4000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が2.0以下であり；

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される；及び

(4) ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbである。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. (A) 少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、

(B) 少なくとも1種の炭素数2～10の脂環式ジオール又は脂肪族ジオール、及び

(C) ポリオキシテトラメチレングリコール

からなる共重合体を包含するポリエーテルエステルエラストマーであって、

該ポリエーテルエステルエラストマーはポリオキシテトラメチレングリコール単位を、該ポリエーテルエステルエラストマーの重量に対して10～90重量%含有し、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(4)の特性を有することを特徴とする、ポリエーテルエステルエラストマー。

(1) 数平均分子量が500から4000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が2.0以下であり；

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される；及び

(4) ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbである。

2. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの数平均分子量が

700～3000であることを特徴とする、前項1のポリエー

テルエステルエラストマー。

3. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量分布が 1.75 以下であることを特徴とする、前項 1 のポリエーテルエステルエラストマー。

4. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が 2 ~ 5 重量%であることを特徴とする、前項 1 のポリエーテルエステルエラストマー。

5. 該ポリオキシテトラメチレングリコールのヘテロポリ酸含有量が 10 ~ 500 重量 p p b であることを特徴とする、前項 1 のポリエーテルエステルエラストマー。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、後述するよう、短鎖ポリエステルからなるハードセグメントと、長鎖ポリエステルからなるソフトセグメントを有する。ハードセグメントは芳香族ジカルボン酸と短鎖ジオールから得られ、ソフトセグメントは芳香族ジカルボン酸と PTMG より得られるものである。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、少なくとも

1種の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体である芳香族ジカルボン酸成分(A)、少なくとも1種の炭素数2~10の脂肪族ジオール又は脂環式ジオールである短鎖ジオール成分(B)、及びポリオキシテトラメチレングリコールである長鎖ジオール成分(C)からなる共重合体を包含するポリエーテルエステルエラストマーである。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーの芳香族ジカルボン酸成分(A)は、少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体である。芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体とは、芳香族ジカルボン酸のエステルである。一般に、ポリエーテルエステルエラストマーを製造する際には、エステル交換反応によってポリエステル化を行う場合が多いので、エステルを形成する誘導体も芳香族ジカルボン酸成分エステルであることができる。

芳香族ジカルボン酸の具体例としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、及び5-スルホイソフタル酸が挙げられる。芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジ-n-プロピル、イソフタル酸ジ-n-プロピル、

フタル酸ジ-*n*-プロピル、テレタル酸ジイソプロピル、テレフタル酸ジ-*n*-ブチル、テレフタル酸ジ-*sec*-ブチル、テレフタル酸ジ-*t*-ブチル、テレフル酸ジヘブチル、テレフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジイソノニル、テレフタル酸ジイソデシル、テレフタル酸ブチルベンジル、テレフタル酸ジシクロヘキシル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジエチル、2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,7-ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジメチル、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジエチル、ジフェノキシエタンジカルボン酸ジメチル、及びジフェノキシエタンジカルボン酸ジエチルが挙げられる。本発明の芳香族ジカルボン酸成分(A)としては、上記のジカルボン酸やそのエステル形成性誘導体を単独、もしくは2種以上を組み合わせで使用することができ、好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸又はナフタレン-2,6-ジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチルが用いられる。

更に本発明で用いる芳香族ジカルボン酸成分(A)には脂環式ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、及びそれらのエステル形成誘導体が含まれていてもよい。具体的には、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸；並びにこれらのエステル形成性誘

導体が挙げられる。芳香族ジカルボン酸成分（A）に脂環式又は脂肪族のジカルボン酸が含まれる場合には、その量は芳香族ジカルボン酸成分（A）全量に対して15モル%以下であることが好ましい。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーの短鎖ジオール成分（B）は、少なくとも1種の炭素数2～10の脂肪族ジオール又は脂環式ジオールである。本発明に用いる短鎖ジオール成分（B）の好ましい分子量は300以下であり、エチレングリコール、1,3-プロピレンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール等の脂肪族ジオール；及び1,1-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等の脂環式ジオールが挙げられる。本発明の短鎖ジオール成分（B）としては、上記の短鎖ジオールを単独、もしくは2種以上を組み合わせ使用することができ、好ましくは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールが用いられる。

更に本発明で用いる短鎖ジオール成分（B）には芳香族ジオールが含まれていてもよい。具体的には、キシリレングリコール、ビス（p-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]プロパン、ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-（2

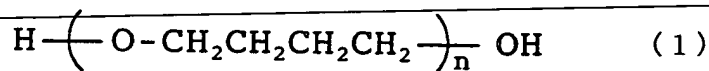
ーヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサン等の芳香族ジオールが挙げられる。短鎖ジオール成分 (B) に芳香族ジオールが含まれる場合には、その量は短鎖ジオール成分 (B) 全量に対して15モル%以下であることが好ましい。

芳香族ジカルボン酸成分 (A) と短鎖ジオール成分 (B) との組合せにより、ポリエーテルエステルエラストマーのハードセグメント、即ち、短鎖ポリエステルが構成される。芳香族ジカルボン酸成分 (A) と短鎖ジオール成分 (B) との仕込みのモル比は、芳香族ジカルボン酸成分 (A) 1モルに対して、短鎖ジオール成分 (B) が1.2～2.5モルが好ましく、1.5～2.2モルが更に好ましい。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーの製造に使用する好ましい芳香族ジカルボン酸成分 (A) と短鎖ジオール成分 (B) との組み合わせとしては、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル又はテレフタル酸ジエチルと、エチレングリコール又は1,4-ブタンジオールとの組合せ (即ち、ハードセグメントとしてポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートが構成される組み合わせ) が好ましく、ポリブチレンテレフタレートがハードセグメントとして得られるジカルボン酸と短鎖ジオールとの組み合わせが更に好ましい。ポリブチレンテレフタレートは結晶化速度が大きく、成形性が優れることから、ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとして含有するポリエーテルエステルエラストマーには、ゴム弾性、

機械的性質、耐熱性、耐化学薬品性等の物性がバランスよく備わっている。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーの長鎖ジオール成分（C）は、ポリオキシテトラメチレングリコール（以下、屢々、“PTMG”と略す）である。本発明において用いられるPTMGは、テトラヒドロフランをヘテロポリ酸触媒の存在下で開環重合させて得られるジオールである。具体的には、各々独立して、下記の式（1）



（式中、 n は2～4000、好ましくは2～2100の整数を表す。）

で表される複数のポリマー鎖の混合物を含むポリオキシテトラメチレングリコールであるが、その際、必ずしも n が2～4000のすべての分子を含む必要はない。

本発明において長鎖ジオール成分（C）として使用するPTMGは、下記の（1）～（4）の特性を有するPTMGである。

- （1）数平均分子量が500から4000であり；
- （2）ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が2.0以下であり；

（3）高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含

有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される；及び

(4) ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbである。

長鎖ジオール成分(C)はポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメント、即ち、長鎖ポリエステルを構成する成分であり、本発明においては、ソフトセグメントであるPTMG

Gが上記した特定の数平均分子量、分子量分布、高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量、ヘテロポリ酸含有量を有する、低粘度であって、且つ、高い耐熱性を有するPTMGであることが重要である。このようなPTMGを用いてポリエーテルエステルエラストマーを製造すると、従来のPTMGを使用したポリエーテルエステルエラストマーと比べて、物性バランスが大幅に改善される。具体的には、従来のポリエーテルエステルエラストマーよりも高い弾性率と弾性回復率、低い永久圧縮歪み、優れた低温特性と離型性を示し、更にべたつき感もない。

本発明に用いるPTMGの数平均分子量は500～4000であり、好ましくは700～3000、さらに好ましくは800～2500である。PTMGの数平均分子量はゲルパーミエ

ーションクロマトグラフィー(GPC)法、末端滴定法(PT

M G の末端を無水酢酸でアセチル化させ、未反応の無水酢酸を酢酸に分解後、アルカリで逆滴定することにより水酸基価を求め、その値から数平均分子量を求める方法)等により測定することができる。本発明においては、分子量分布及び高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量と共に、数平均分子量はGPC法で求めた。具体的には、以下に示す条件でGPCを行なった。

測定装置 : Shodex GPC system 11 (日本国、昭和電工(株)製)

カラム : Shodex OH pack SB806M を2本、Shodex OH pack

SB802.5 を1本 (共に日本国、昭和電工(株)製)

検出器 : 示差屈折計

温度 : 60℃

溶離液 : LiBr 0.02mol/l のジメチルアセトアミド溶液

溶離液の流速 : 1.0ml/min

試料注入量 : 0.8%溶液(溶離液に溶解) 100μl

標準サンプル : PTMG {Mn = 547,000 (Mw/Mn = 1.35)、Mn = 283,000 (Mw/Mn = 1.08)、Mn = 99,000 (Mw/Mn = 1.08)、Mn = 67,000 (Mw/Mn = 1.04)、Mn = 35,500 (Mw/Mn = 1.06)、Mn = 15,000 (Mw/Mn = 1.09)、Mn = 6,700 (Mw/Mn = 1.13)、Mn = 2,170 (Mw/Mn = 1.12)、Mn = 1,300 (Mw/Mn = 1.12)、Mn = 650 (Mw/Mn = 1.18)} 及びTHFモノマー。

PTMGの数平均分子量が500未満になると、ポリエーテ

ルエステルエラストマーのハードセグメント／ソフトセグメント重量比にもよるが、短鎖ポリエステル（ハードセグメント）の平均連鎖長が小さくなるために融点降下が激しくなり、ポリエーテルエステルエラストマーの耐熱性が劣る。また、数平均分子量が4000を超えると、単位重量当りのPTMG中の末端基濃度が低くなり、重合が困難となるために好ましくない。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーに用いるPTMGの分子量分布は2.0以下であり、好ましくは1.75以下、特に好ましくは1.6以下であり、下限は1.5以上が好まし

い。本願において分子量分布は、PTMGの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表され、この値はGPCで求められたものである。分子量分布が2.0を超えるPTMGを用いてポリエーテルエステルエラストマーを製造すると、得られたポリエーテルエステルエラストマーの強度や伸び等の機械的物性が劣るばかりでなく、分子量の高いPTMG分子がポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメントに含まれることによって、ソフトセグメントの結晶化が起こりやすくなり、ポリエーテルエステルエラストマーの低温性能を低下させる。又、分子量分布の下限の理論値は1.0であるが、分子量分布が1.15未満のPTMGを製造するのは困難である。

本発明に用いるPTMGは、高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレング

リコール分子の合計重量に対して10重量%以下である。本発明において「高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子」とは、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される。PTMGは、様々な分子量を有する分子（即ち、ポリマー鎖）の混合物である。

PTMG分子の分子量が、それを含む混合物である全PTMG分子の数平均分子量の6倍以上であると、その融点は全PTMG分子の融点の2倍以上となる。このような高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子（以下、屢々、「高分子量PTMG分子」と略す）がPTMG中に多量に存在すると、高分子量PTMG分子が結晶化して、PTMGの相分離が生じる。本発明において、PTMGの高分子量PTMG分子含有量は、上記した条件で行なったGPCより得られた値である。

本発明で用いるPTMGは、高分子量PTMG分子含有量が10重量%以下であることから均一であり、低粘度のPTMGである。このようなPTMGをポリエーテルエステルエラストマーの重合に用いると、反応系において相分離を起こしにくく、速い重合速度を達成することができる。また、得られたポリエーテルエステルエラストマーの低温性能や圧縮永久歪みが優れるという利点もある。これは、結晶化し易い高分子PTMG分子の量を減少させることにより、ソフトセグメントの結晶化がある程度抑えられているからだと考えられる。

高分子量PTMG分子は熱分解性の高い低分子量PTMG分子と相互作用してPTMG全体の熱安定性を向上させると考えられる。従って、本発明においては、使用するPTMGに少量の高分子量PTMG分子が存在する方が好ましい。具体的には、高分子量PTMG分子含有量が2～8重量%が好ましく、2～5重量%が更に好ましく、2～3.5重量%が更に好ましく、2～3重量%が更に好ましい。高分子量PTMG分子含有量が2重量%未満では、上記した高分子量PTMG分子による耐熱性向上効果は不十分である。

本発明に用いるポリオキシテトラメチレングリコールのヘテロポリ酸含有量は10～900重量ppb（1重量ppbは 1×10^{-9} ）であり、好ましくは20～500重量ppbである。上記したように、本発明で用いるPTMGはテトラヒドロフランをヘテロポリ酸触媒の存在下で開環重合させて得られるものであり、PTMGに含まれるヘテロポリ酸は残存する重合触媒である。

ヘテロポリ酸とは、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、バナジウム（V）の内の少なくとも一種の金属種の酸化物と、他の元素、例えばリン（P）、ケイ素（Si）、砒素（As）、ゲルマニウム（Ge）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、セレン（Se）、コバルト（Co）、ニオブ（Nb）等のオキシ酸が縮合して生じる酸であり、Mo、W、Vの内のヘテロポリ酸に含まれる金属種の他の元素に対する原子比は2.5～12で

ある。

P T M Gに含まれるヘテロポリ酸は塩の状態でもよく、例えば、リンモリブデン酸、リントングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リントングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、ケイトングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブトタングストバナジン酸、ゲルマニウムタングステン酸、ホウタングステン酸、ホウモリブデン酸、ホウモリブドタングステン酸、ホウモリブトバナジン酸、

ホウモリブドタングストバナジン酸、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、砒素モリブデン酸、砒素タングステン酸、チタンモリブデン酸、セリウムモリブデン酸およびこれらの金属塩などが挙げられる。

P T M Gのヘテロポリ酸含有量は、M o、W及びVの元素（イオン）の合計濃度であり、この濃度はI C P－マス分析によって求められる。

P T M Gのヘテロポリ酸含有量が900重量p p bを越えると、ポリエーテルエステルエラストマーを製造する際の共重合が困難になる。また共重合したとしても、得られたポリエーテルエステルエラストマーが着色しやすくなる。更に、ポリエーテルエステルエラストマーより得られた製品の耐候性、耐光性、耐酸化性などが低下する。一方、P T M Gのヘテロポリ酸含有量が10重量p p b未満では、P T M Gの熱安定性が不十分と

なり、そのようなPTMGを用いたポリエーテルエステルエラストマーの熱安定性も低下する。PTMGに含まれるヘテロポリ酸は、ポリエーテルエステルエラストマーの遊離末端を安定化させ、結果としてポリエーテルエステルエラストマーの熱安定性を向上させると考えられる。

次に、本発明で用いるPTMGの合成方法の一例を説明する。

上記した特定の分子量、特定の分子量分布、及び特定の高分子量PTMG分子含有量を有するPTMGは、次のようにして合成することができる。具体的には、ポリマーを含む原料テト

ラヒドロフラン有機相と水性テトラヒドロフランヘテロポリ酸触媒相の2相系の連続重合反応において、該触媒相中における原料モノマー（テトラヒドロフラン）の滞留時間と滞留時間分布を制御することにより、ポリマー（PTMG）の分子量分布を制御することができる。

本発明で用いるPTMGの好ましい合成方法としては、攪拌機付の連続重合反応装置を用いる重合工程とそれに続くPTMG中の残存ヘテロポリ酸量の調整工程とからなる方法が挙げられる。ヘテロポリ酸触媒の存在下でテトラヒドロフラン（以下、THFという）の開環重合を行なう工程において、反応系は、原料THF有機相と比重1.8～2.3の水含有THFヘテロポリ酸触媒相との二相よりなる。ヘテロポリ酸は、無水のTHFには難溶であるが、THFに微量の水を加えた混合溶媒には

2.2

可溶であり、この混合溶媒にヘテロポリ酸が溶解した酸性溶液の水及びTHFの量を調整することによって得られる比重が1.8～2.3の溶液を原料THFに加えると、得られる反応系は原料THF有機相と比重1.8～2.3の水含有THFヘテロポリ酸触媒相（以下、「水性THF触媒相」又は単に「触媒相」という。）との二相に分れる。その理由はいまだ明らかにされていないが、ヘテロポリ酸に少量の水が配位するためと考えられる。

上記の原料THF有機相と水性THF触媒相との二相よりなる反応系において、THFの供給速度（ F ）（ m^3/hr ）、攪拌動力（ P ）（ kw ）、反応器内の全液体の体積（ V ）（ m^3 ）及びヘテロポリ酸触媒の量を最適な条件に設定することで、得られるPTMGの分子量分布を制御し、特に高分子量PTMG分子含有量を低くすることができる。PTMGの合成は、合成されたPTMGを含むTHF有機相と水性THF触媒相の2相間の反応で行なわれる。反応系はTHF有機相と水性THF触媒相の2つの相が液滴状に分散したエマルジョン溶液を形成し、PTMGの重合は水性THF触媒相中で進行すると考えられる。重合の進行と同時に、水性THF触媒相中に溶解しているPTMGは水性THF触媒相とTHF有機相とに分配され、反応条件下で分配状態は定常状態にあると考えられる。このような反応系において原料であるTHFの滞留時間 V/F （ hr ）を大きくすると、水性THF触媒相中のTHFの滞留時間分布が大

きくなり、高分子量PTMG分子の量が増大する。逆に V/F を減少させると、THFの水性THF触媒相中での滞留時間分布が小さくなり、高分子量PTMG分子の量が減少する。更に、生成する全PTMG分子の数平均分子量を変えることなくその分子量分布を制御するためには、 V/F の増減に応じてヘテロポリ酸触媒量を調整し、触媒当量あたりの平均滞留時間を一定にすればよい。

又、攪拌動力 P/V (kw/m^3) に関しては、攪拌動力を変化させると、反応器内の水性THF触媒相及びTHF有機相の液滴の平均粒子径が変化して、その結果、両相の接触面積の変化と、液滴の合体-再分裂の頻度の変化によって、各相間の物質移動量が変化すると考えられる。具体的には、攪拌動力 P/V を大きくすると、水性THF触媒相とTHF有機相との間での物質移動量が多くなり、THFの水性THF触媒相中の滞留時間が均一化する。その結果、THFの滞留時間分布も小さくなって、高分子量のPTMG分子の数は減少すると考えられる。また、攪拌動力 P/V を小さくすると、THFが水性THF触媒相に滞留する時間の分布が広くなり、高分子量PTMG分子の数は増加すると考えられる。

本発明において長鎖ジオール成分(C)として用いる好ましいPTMGは、数平均分子量が700～3000であり、分子量分布(M_w/M_n)が1.75以下であり、高分子量PTMG分子含有量は2～5重量%であって、ヘテロポリ酸含有量は1

0～900重量ppbである。このような好ましいPTMGを、THFからヘテロポリ酸触媒を用いて合成するための方法は次の通りである。THF有機相と比重1.8～2.3の水性THF触媒相との2相を形成する量の水を存在させた状態で、THFの滞留時間 V/F を0.5～20時間、より好ましくは0.7～15時間とする。 V/F が上記範囲よりも小さいと、反応転化率が低下し、一方、 V/F が上記範囲よりも大きいと、反応時間が長くなるので好ましくない。単位反応容積あたりの攪拌動力 P/V については、1.3kW/m³以上、好ましくは

1.6W/m³以上とする。 P/V が1.3kW/m³未満では攪拌が不十分となり、反応系中で液滴粒子径の分布が広くなり、分子量分布が広がるため、分子量分布の制御が困難となる。なお、数平均分子量が3000を超え4000以下であり、分子量分布が1.75を超え2.0以下であり、高分子量PTMG分子の含有量が5重量%を越え10重量%以下であるPTMGも、上記した製造方法において V/F および P/V の値を適当に調節することによって得ることができる。

このようにして得られたPTMGのヘテロポリ酸含有量を調整することで、ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbのPTMGを得ることができる。ヘテロポリ酸含有量を調整する方法としては、例えば、日本国特開昭61-118420号公報、日本国特開昭61-115934号公報および日本国特

開昭 6 1 - 1 2 3 6 2 9 号公報 (3 件とも米国特許第 4 6 7 7 2 3 1 号に対応) に開示されている方法を挙げることができる。しかし、更に好ましい調整方法は、例えば、①重合工程で得られた反応混合物を静置して、水性 T H F 触媒相と P T M G を含有する T H F 有機相とに 2 相分離し、P T M G を含有する T H F 溶液を取り出す工程；②取り出した T H F 溶液の T H F の 1 部を留去して P T M G を濃縮する工程；③濃縮した P T M G 溶液に炭素数 5 ～ 1 0 の飽和炭化水素を加え、溶液中のヘテロポリ酸触媒の 1 部を相分離させて除去する工程；④残存するヘテロポリ酸を活性炭などで吸着除去する工程；⑤モノマー (T H F) の 1 部を蒸留で除去し、その後、飽和炭化水素と P T M G とを相分離させる工程；及び ⑥オリゴマーや残存する有機溶剤 (T H F 及び飽和炭化水素) を薄膜蒸留器で除去する工程を行う方法である。

上記のヘテロポリ酸含有量調整工程に用いる飽和炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、2-エチルヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等が挙げられる。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーの長鎖ジオール成分 (C) としては、P T M G にテトラヒドロフラン以外のモノマーが共重合されているものを用いてもよい。共重合可能

なモノマーとしては、3-メチルテトラヒドロフラン、1,2-プロピレンオキシド、3-メチルオキセタン等が挙げられる。モノマーの含有量は、製造するポリエーテルエステルエラストマーの強度、伸び、低温特性、耐屈曲性、耐磨耗性、弾性回復性、成形性、表面の感触等を損なわない範囲であれば特に限定はなく、長鎖ジオール成分(C)の重量に対して、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

本発明において、長鎖ジオール成分(C)にはポリオキシテトラメチレングリコール以外のポリオールが含まれていてもよい。そのようなポリオールとしては、ポリ(エチレンオキシ)グリコール、ポリ(プロピレンオキシ)グリコール、ポリ(1,2-プロピレンオキシ)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体、エチレンオキシドとTHFのブロック又はランダム共重合体、ポリ(2-メチル-1,3-プロピレンオキシ)グリコール等が挙げられる。

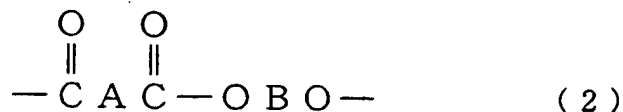
本発明のポリエーテルエステルエラストマー全体に占める全ポリオキシテトラメチレングリコールユニット(即ち、ソフトセグメント)の量は10~90重量%であり、好ましくは25~75重量%である。この値はポリエーテルエステルエラストマーを用いた目的とする最終成型品の要求物性によって異なる。

本発明においてポリオキシテトラメチレングリコールユニット

の量とは、ポリエーテルエステルエラストマーの重量に対する¹H-NMRによって求まるソフトセグメントの重量比のことであって、仕込み原料（即ち、成分（A）、（B）及び（C）の合計）の重量に対するPTMGの重量比ではない。

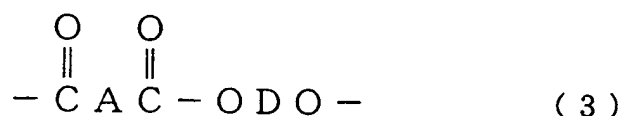
一般に、ポリエーテルエステルエラストマーのハードセグメントは短鎖エステルである。ソフトセグメントは長鎖エステルからなるが、そのポリエーテル部分の末端はジカルボン酸とエステル結合にて連結し、ハードセグメントと連なっている。本発明においては、ポリエーテル部分の片末端のエステル結合を構成するユニットも含めたものを便宜上ソフトセグメントとする。具体的には、一般に良く知られているポリエーテルエステルエラストマーである、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントがポリテトラメチレンエーテルグリコールであるポリエーテルエステルエラストマーを例にとると、ハードセグメント及びソフトセグメントは、以下に示す式（2）と（3）でそれぞれ表される。

ハードセグメント：



（式中、Aはテレフタル酸からカルボキシル基を除いた後に残る二価の残基を表し、Bは1，4-ブタンジオールから末端ヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基を表す。）；及び

ソフトセグメント：



(式中 A はテレフタル酸からカルボキシル基を除いた後に残る二価の残基を表し、D は PTMG から末端ヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基を表す。) 。

ハードセグメント／ソフトセグメントの重量比は $^1\text{H-NMR}$ を用いて正確に定量することができる。ポリエーテルエラストマーに対するソフトセグメント (PTMG に代表される) の量が 10 重量% より小さいと、ポリエーテルエステルエラストマーは軟質性に劣るため、エラストマーとして満足のいく物性は期待できない。また、ソフトセグメントの量が 90 重量% を超えると、軟質性は相当付与されるものの、ハードセグメントの平均連鎖長が短くなってハードセグメントの凝集力が低下し、ハードセグメントが外力に対して抵抗できなくなるため、ポリエーテルエステルエラストマーの機械強度が著しく低下する。このようなポリエーテルエステルエラストマーはもはやエラストマー材料としては用途がなくなってしまう。また、融点も相当低下するため耐熱性にも劣るので好ましくない。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーの製造方法に特に限定はないが、公知の方法で製造することができる。具体的には、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低

分子量グリコール及びPTMGを触媒の存在下でエステル交換反応に付し、続いて得られた反応生成物を減圧下で重縮合する方法；ジカルボン酸、グリコール及びPTMGを触媒の存在下でエステル化反応に付し、続いて得られた生成物を重縮合する方法；及び、予め短鎖ポリエステル（例えばポリブチレンテレフタレート）を製造し、これにPTMGを加え、更に他のジカルボン酸やジオールを加えるか、もしくは他の共重合ポリエステルを添加してエステル交換を行なってランダム化させる方法などが挙げられる。

上記したように、芳香族ジカルボン酸成分（A）1モルに対する短鎖ジオール成分（B）の仕込み量は、1.2～2.5、好ましくは1.5～2.2である。長鎖ジオール成分（C）の仕込み量は、芳香族ジカルボン酸成分（A）と短鎖ジオール成分（B）の合計量1モルに対して、0.0033～2.1モル、好ましくは0.0042～1.5モル、さらに好ましくは0.016～0.42モルである。

ポリエーテルエステルエラストマーの製造、即ち、エステル交換反応またはエステル化反応と重縮合反応に共通に用いることができる触媒としては、テトラ（イソプロピル）チタネート及びテトラ（*n*-ブチル）チタネートに代表されるテトラアルキルチタネート、これらテトラアルキルチタネートとアルキレングリコールとの反応生成物、テトラアルキルチタネートの部分加水分解物、チタニウムヘキサアルコキサイドの金属塩、チ

タニウムヘキサアルコキサイドの金属塩、チタンのカルボン酸塩、並びにチタニル化合物等のチタン (Ti) 系触媒が好ましい。その他にも、モノ n -ブチルモノヒドロキシスズオキサイド、モノ n -ブチルスズトリアセテート、モノ n -ブチルスズモノオクチレート、モノ n -ブチルスズモノアセテート等のモノアルキルスズ化合物；並びにジ n -ブチルスズオキサイド、ジ n -ブチルスズジアセテート、ジフェニルスズオキサイド、ジフェニルスズジアセテート、ジ n -ブチルスズジオクチレート等のジアルキル（またはジアリール）スズ化合物や、Mg、

Pb、Zr、Zn、Sb等の金属または金属酸化物触媒を用いることもできる。これらの触媒は単独で、あるいは2種以上組み合わせ使用しても良い。特に上記の触媒を単独で使用する場合には、テトラアルキルチタネート又は三酸化アンチモンが好ましく、2種以上の触媒を組み合わせ使用する場合には、テトラアルキルチタネートと酢酸マグネシウムを組み合わせ用いることが好ましい。

エステル化触媒や重縮合触媒の添加量は、生成ポリマーに対して0.005～0.5重量%が好ましく、特に0.03～0.2重量%が好ましい。触媒はエステル交換反応又はエステル化反応開始時に添加した後、重縮合反応時に再び添加しても、しなくても良い。

更に本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸成分(A)、短鎖ジオール成分(B)及び長鎖ジ

オール成分（C）以外の物質を共重合成分として含有してもよい。具体的には、ポリカルボン酸；多官能ヒドロキシ化合物； α -乳酸、 γ -ヒドロキシヒドロキシ吉草酸、酒石酸、やクエン酸等のオキシ酸等を共重合しても良い。又、多官能成分は高粘度化成分として有効に作用し、その共重合し得る範囲はポリエーテルエステルエラストマーに対して3モル%以下である。かかる多官能成分として用いることができる物質としては、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびそれらのエステル、酸無水物等を挙げることができる。

一般的にポリエーテルエステルエラストマーの分子量の評価は、相対溶液粘度（ η_{rel} ）や固有粘度（ $[\eta]$ ）を指標として行なっている。本発明においては、以下の方法で η_{rel} を測定してポリエーテルエステルエラストマーを評価している。ポリエーテルエステルエラストマー0.5gをo-クロロフェノール100mlに溶解し、日本国、キャノン製のフェンスケ粘度計を用いて25℃にて η_{rel} を測定した。 η_{rel} が1.4～2.5の範囲であると、ポリエーテルエステルエラストマーの物性に良い影響を与えることが判明した。 η_{rel} が1.4未満だと、ポリエーテルエステルエラストマーの分子量が十分大きくないために機械物性が弱く、また製造後にリアクターから排出する際にストランドの強度が弱くてペレット化するのが困難である。

また、 η_{rel} が 2.5 を越えると、熔融粘度が上がりすぎてリアクターからの払い出しが困難になる場合がある。ポリエーテルエステルエラストマーの機械物性とリアクターからの払い出しとのバランスを考慮すると、より好ましい η_{rel} は 1.5 ~ 2.3 である。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーには酸化防止剤が含まれていてもよい。酸化防止剤は、エラストマーの製造中または製造後の任意の時期に加えることができるが、特に PTMG が高温に曝される時点、例えば重縮合反応に入る時点で添加することが好ましい。このような時点で用いる酸化防止剤は、PTMG の酸化劣化を防止するが、重縮合反応は阻害せず、また触媒の機能を損なわない酸化防止剤であることが望ましい。具体的には、燐酸、亜燐酸等の脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステル；次亜燐酸誘導体；フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノール A ジホスファイト等のリン化合物；フェノール系誘導体、特にヒンダードフェノール化合物；チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル等のイオウを含む化合物；スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ系化合物を用いることができる。これらは単独で用いても 2 種以上組み合わせて用いても構わない。酸化防止剤の添加量は、

ポリエーテルエステルエラストマー100重量部に対し、0.01～2重量部であることが望ましい。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、必要に応じて公知の各種添加剤を含有してもよい。具体的には、カオリン、シリカ、マイカ、二酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、ケイソウ土、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等の充填剤や補強材；ステアリン酸亜鉛やステアリン酸ビスアマイドのような滑剤ないしは離型剤；カーボンブラック、群青、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、紺青、アゾ顔料、ニトロ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料等の染料や顔料；オクタブロモジフェニル、テトラブロモビスフェノールポリカーボネート等の難燃化剤；ヒンダードアミン系光安定剤；紫外線吸収剤；発泡剤；エポキシ化合物やイソシアネート化合物等の増粘剤；並びにシリコーンオイルやシリコーン樹脂等が挙げられる。本発明のポリエーテルエステルエラストマーにおいても、このような添加剤を従来ポリエーテルエステルエラストマーに用いられている量および方法で添加することができる。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーは低温特性、耐屈曲性、耐磨耗性および弾性回復性などのエラストマーとして必要な基本的性能に優れている。さらに、本発明のポリエーテ

ルエステルエラストマーは、低粘度でありながらも優れた耐熱性を有する特定のPTMGをそのソフトセグメントとして含むことから、従来得られなかった高い機械的強度や伸び、小さい圧縮永久歪み、高い軟化温度、射出成形における金型離型性、成形品表面のべたつきのない指触感を獲得し、熱可塑性エラストマーとしての用途の拡大が期待される。

本発明のポリエーテルエステルエラストマーは耐熱性に優れ、加工に対して十分な熱安定性を保有しているので、各種の熱可塑性成形に適用できる。例えば、射出成形、押し出し成形、吹き出し成形などによって得られる各種成形品、具体的には、フィルム、シート、積層フィルムやシート、異形成品、チューブ、パイプ、容器などの形態に成形することも容易である。また必要に応じて、ポリエーテルエステルエラストマーの溶液を利用する接着剤成分やキャストフィルム、粉末を利用する被覆、さらに発泡体、バインダー、その他の樹脂、ゴム等の添加材料として広範な用途や分野で利用できる。

具体的には、本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、等速ジョイントブーツ、スライドプレート、ドアラッチ、エアバッグカバー、フレキシブルジョイント、ベローズ、R & Pブーツ及びサスペンションブーツなどの自動車部品；消音ギア、ラバースイッチ、携帯電話のアンテナカバー、プリンタートラクターベルト、ビデオカメラグリップ、VTR用シール部品、機能性フィルムシート、ボールジョイント、電子部品用振

動吸収性ダンパー、ファクシミリ用ロールなどの事務機器用ロール、並びにH D、C D、M D及びV D用振動吸収性ダンパー等の電子、電気機器用材料や部品；道路緩衝材、橋梁用緩衝材、免震材料などの各種緩衝材、改質材、油圧チューブ、パッキング、ダイアフラム、橋脚保護材、防舷材、ケーブルライナー、消防ホース、ガスパ内張り、水中ポンプ、静電気防止シート、防水シート、及び複合シートなどの工業資材や土木建築資材；スポーツシューズ、スプリングミッドソール、ヘアブラシ、ファスナー部品、ボールペングリップ、ゴルフボール、サングラスフレーム、キャスタークッション、モップジョイント、自転車ベルト、ドライヤーソフトコーム、ポンプ、キャップ、エンブレム、ボタン及び自動車バンドなどの生活用品やスポーツ用品などに用いることができる。

更に、本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、他のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂等の改質剤として使用することができる。改質剤としては、ソフトセグメント含有量が50重量パーセント以上のポリエーテルエステルエラストマーを使用することができる。

自動車、電気、建築、土木資材の分野においては、ポリエーテルエステルエラストマーの性能および耐久性に対する要求がとくに厳しく、例えば、広い温度領域（例えば、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ）における柔軟性、低温でも増加しない剛性や脆性、耐候性などの長期にわたり保持される物性、外観維持特性、安全性

(人体や環境に影響を与えない)、更には廃棄に関する懸念の少ないことなどが重要である。このように、現代の化学製品に対する要求および不安の高まる中で、本発明のポリエーテルエステルエーテルエラストマーは、様々な要求を満たすことのできる樹脂である。

発明を実施するための最良の形態

以下に挙げる製造例、実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例及び比較例で用いたポリオキシテトラメチレングリコール（以下、屢々、“PTMG”と略す）を以下の製造例に従って合成した。

製造例 1

図 1 に示す製造システムを用いて PTMG を合成した。

初めに、重合触媒として用いるヘテロポリ酸触媒溶液を調製した。内容液を蒸留できるように、トの字管とその各先端に冷却器および蒸留物を貯留するためのナスフラスコが取り付けられた容量 2 l の反応容器を用意した。反応容器に 1 l のテトラヒドロフラン（THF）と 600 g のケイタングステン酸 12 水和物をこの順序で投入して、60℃で攪拌した。水と THF の共沸蒸気を反応容器から連続的に留去した。留去された水と THF の合計と同量の THF を 10 分間隔で追加しながら、反応容器中の溶液の比重を測定した。溶液の比重が 2.07 になった時点で反応を停止して、比重 2.1 の触媒溶液を得た。

攪拌機 1 と還流冷却器を備えた 500 ml の反応装置 2 に、

上記の触媒溶液 (CS) 180 ml を触媒として仕込み、これに THF (モノマー) 240 ml を加え、THF 有機相と水性触媒相の 2 相からなる反応系を得、得られた反応系を攪拌した。温度を 60℃、単位反応液容量当たりの攪拌動力 (P/V) を 1.95 kW/m^3 に設定した反応装置 2 に THF を 64 ml/hr の速度で供給した。THF の滞留時間 (V/F) は 6.6 hr であった。反応中は、反応装置 2 内の水性 THF 触媒相の比重が 2.07 で一定となるように、水供給槽 3 から反応装置 2 へ水を供給した。また、反応液の

一部を第 1 相分離槽 4 に送液して、相分離した上層である THF 有機相を THF の供給速度と同一の速度で抜き出すと共に、下層の水性 THF 触媒相 (CP) を反応装置 2 へ還流した。

第 1 相分離槽 4 から抜き出した重合反応液を蒸留器 5 に供給し、未反応モノマーを留去し、重合反応液中の THF 含有量を 45～50 重量% に調整した PTMG の濃縮液を得た。

上記の工程を 50 時間連続的にを行い、安定運転時に得られた濃縮液 100 g を取り出し、以下の工程に付した。

濃縮液 100 g を第 2 相分離槽 6 に入れ、これに n-オクタン (S) 120 g を添加して、室温で約 5 分間攪拌した。その後、約 5 分間静置して、水性 THF 触媒相 (CP) と有機相の二液相に分離させた。上層の有機相を取り出し、得られた PTMG を含む溶液 200 g を 50℃ の湯浴中に浸けられ

た容量 500 ml のナスフラスコに入れた。この溶液を、ポンプを用いて 100 g/Hr の速度で吸着カラム 7 に送液した。吸着カラム 7 は活性炭 (AC) 1 kg を充填したカラムであり、外部ジャケットに 45℃ の温水を循環して、内温を 40℃ 以上に保持している。

吸着カラム 7 を通過した溶出液 (約 200 g) を 100℃ の油浴中に浸けられた容量 300 ml のナスフラスコに加えた。このナスフラスコには、理論段数 10 段相当のオールダシヨウ蒸留塔 8 が装備されている。ナスフラスコ内の溶液を攪拌しながら常圧で蒸留し、THF を留去した。蒸留後の残留液を第 3 相分離槽 9 として用いられる容量 300 ml の分液ロートに入れて、PTMG を主成分とする相と n-オクタン (S) を主成分とする相とに二相分離した。下層の PTMG 相 (約 30 g) を取り出し、これを 0.1 Torr 以下の減圧および 100℃ に保持された減圧蒸留器 10 で 20 分間蒸留して、n-オクタン、THF、オリゴマー等の低沸点物質 (LBPS) を留去し、PTMG を得た。得られた PTMG は約 23 g であった。

得られた PTMG の数平均分子量は 1810、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.60、分子量が全 PTMG 分子の数平均分子量の 6 倍以上である高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子の含有量 (以下、「高分子量 PTMG 分子含有量」と称す) は 2.29% だった。これらの値は以下に

示す条件下で行ったゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求められた値である。

PTMGのクロマトグラムであって、分子量分布を示す図を図2に示した。図2の横軸は分子量の対数（log）、縦軸は全PTMG分子の合計重量に対する各分子の重量%、破線と横軸との交点は数平均分子量の対数値を示す。数平均分子量（1810；log Mn = 3.26）の6倍（10860；log Mw = 4.04）以上のPTMG分子の量を斜線の面積で示す。ピークの総面積に対する斜線部分の比は2.29%である。

又、IPCーマス分析によって求めた、PTMGのタンゲステン含有量に基づくヘテロポリ酸含有量は270重量ppbだった。

以下に本願におけるGPC及びIPCーマスの分析条件を記載する。

GPC分析条件

測定装置：Shodex GPC system 11（日本国、昭和電工（株）製）

カラム：Shodex OH pack SB806M を2本、Shodex OH pack SB802.5 を1本（共に日本国、昭和電工（株）製）

検出器：示差屈折計

温度：60℃

溶離液 : $\text{LiBr } 0.02 \text{ mol/l}$ のジメチルアセトアミド
溶液

溶離液の流速 : 1.0 ml/min

試料注入量 : 0.8% 溶液 (展開液に溶解) $100 \mu\text{l}$

標準サンプル : PTMG { $M_n = 547,000$ ($M_w/M_n = 1.35$)、
 $M_n = 283,000$ ($M_w/M_n = 1.08$)、 $M_n = 99,000$ ($M_w/M_n =$
 1.08)、 $M_n = 67,000$ ($M_w/M_n = 1.04$)、 $M_n = 35,500$
($M_w/M_n = 1.06$)、 $M_n = 15,000$ ($M_w/M_n = 1.09$)、 $M_n =$
 $6,700$ ($M_w/M_n = 1.13$)、 $M_n = 2,170$ ($M_w/M_n = 1.12$)、 M_n
 $= 1,300$ ($M_w/M_n = 1.12$)、 $M_n = 650$ ($M_w/M_n = 1.18$) } 及
び THF モノマー

ICP-マス分析条件

石英ルツボに PTMG 約 5 g を入れて加熱し、PTMG を
煅焼させた。煅焼した PTMG に 2 ml の 35% 塩酸溶液を
加え、更に加熱して PTMG を分解した。分解した PTMG
に内部標準となるインジウム (In) の 1 ppm 水溶液 0.
1 ml を加え、更に水を加えて全容積を 25 ml とした。得
られた PTMG 溶液をサンプルとし、ICP-MS 型式 PQ
Ω (英国 VG エレメンタル社製) による ICP-マス分析を
行ない、タングステンの検量線を用いてタングステン含有量
を求めた。

尚、タングステン含有量を求めるための検量線は、種々の

濃度（5～10,000重量ppb）の検量線用タングステン標準液（タングステンの35%塩酸溶液に内部標準となるInの1ppm水溶液0.1mlを加え、水で全容積を25mlとしたもの）を用いて作成した。

製造例 2

触媒溶液として、比重1.8のリンモリブデン酸溶液80mlを用い、THFの仕込み量を340ml、THFの供給速度を42ml/hr、THFの滞留時間V/Fを10時間、攪拌動力P/Vを2.3kW/m³とした以外は製造例1と同様にPTMGを合成した。得られたPTMGの数平均分子量は970、分子量分布は1.70、高分子量PTMG分子含有量は4.35%、ヘテロポリ酸含有量は320重量ppbであった。

製造例 3

THFの供給速度を21ml/hr、THFの滞留時間V/Fを20時間とした以外は製造例1と同様にPTMGを合成した。得られたPTMGの数平均分子量は2360、分子量分布は1.70、高分子量PTMG分子含有量は4.20%、ヘテロポリ酸含有量は180重量ppbであった。

製造例 4

攪拌動力 P/V を 0.4 kW/m^3 とした以外は製造例 1 と同様に PTMG を合成した。得られた PTMG の数平均分子量は 1780、分子量分布は 1.85、高分子量 PTMG 分子含有量は 8.40%、ヘテロポリ酸含有量は 280 重量 ppb であった。

次の実施例及び比較例において、ポリエーテルエステルエラストマーの物性は、以下の方法により評価した。

尚、特に断りのない限り、試験片は油圧成形機 T-3 型

(日本国、東邦プレス製作所製) を用い、ポリエーテルエステルエラストマーの融点よりも 30°C 高い温度において圧縮成形 (型締出力: 50 トン) で作成した。

① 相対溶液粘度 (η_{rel})

ポリエーテルエステルエラストマー 0.5 g を α -クロロフェノール (和光純薬製試薬特級) 100 ml に溶解し、キャノン・フェンスケ粘度計 (日本国、キャノン社製) を用いて、 25°C における相対溶液粘度 (η_{rel}) を測定した。

② 融点

約 10 mg のポリエーテルエステルエラストマーについて、示差熱量計 (DSC-200) (日本国、SEIKO 電子工業社製) を用いて、昇温速度 10°C/min 、窒素雰囲気下

(10 cc/min) における吸熱ピークを測定し、ピークトップの温度を融点とした。

③ ソフトセグメント含有量

ポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメント含有量は、ポリエーテルエステルエラストマーに対するソフトセグメントの重量%である。ソフトセグメント含有量は以下の表1にまとめた測定条件で行なった¹H-NMRによって求めた。NMR用サンプルとして、ポリエーテルエステルエラストマーの10%溶液（重クロロホルムとトリフルオロ酢酸を2/1（体積比）で混合した溶媒を用いた）を調製した。

表 1

NMRの測定条件	
装置	AC200 FT-NMR (200 MHz) (ドイツ国、ブルッカー社製)
観測核	¹ H
観測幅	2000 Hz
積算	50回
パルス	9.8 μs (45°)
測定温度	25℃
サンプル濃度	10% (溶媒として、重クロロホルム(CDCl ₃)/トリフルオロ酢酸(TFA)の2/1（体積比）混合溶媒を使用。)

④ 破断強度及び破断伸び

JIS K6301（3号ダンベルを使用）に従い、25℃で測定した。

⑤ 硬度

A S T M D 2 2 4 0 に従い、ショア D 硬度を測定した。

⑥ 10%モジュラス

長さ 20 mm × 幅 3 mm × 厚み 2 mm のポリエーテルエラストマーの試験片について、ヘッドスピード 20 mm / min の条件下、-25℃で10%モジュラスを測定した。

⑦ 弾性回復率

長さ 20 mm × 幅 3 mm × 厚み 2 mm の試験片を用い、-25℃において、ヘッドスピード 20 mm / min で試験片の長さが 200%となるまで引張り、同温度にて5分間保持した。1分間緩和後に試験片の伸度を測定して弾性回復率を計算した。

⑧ 金型離型性

日本国、東芝機械製の射出成形機 (I S - 8 0 C N) を用い、射出温度 190 ~ 210℃、射出圧力 50 ~ 60 kg / cm²、金型温度 60℃の条件下で試験片 (130 mm × 11 mm × 2 mm) を射出成形し、得られた試験片の金型離型性を以下の基準に従って評価した。

◎：突き出しピンで自動落下

○：突き出しピンで自動落下はしないが、手で容易に離型

△：金型に試験片が粘着し、手で離型するのに困難を伴う

×：金型への粘着力が強く、突き出し時に試験片が変形してしまう

⑨ ダンロップ反撥弾性率

BS 903に基づき、室温で測定した。

⑩ 圧縮永久歪み

JIS K6301に基づき、室温で22時間、又は70℃で22時間の条件下で測定した。

⑪ ビカット軟化点

JIS K7206に基づき、荷重1 kg、昇温速度50℃/hrの条件下で、平先針が1 mmの深さまで侵入した時の温度を測定した。

⑫ テーバー磨耗

JIS K7311に基づき、H-18輪、荷重1 kgの条件下において試験片を1000回転させた時の磨耗量 (mg) を測定した。

⑬ デマーシャ屈曲

J I S K 6 3 0 1 に基づき、試験片に 2 m m の亀裂をつけて室温にて 1 0 万回屈曲させた後、亀裂の大きさを測定した。

⑭ ベたつき性

射出成形した試験片のべたつき性を指触により、以下の基準に従って評価した。具体的には、20 人のモニターに試験片を触ってもらい、べたつくと評価した人数を基にべたつき性を評価した。評価基準は以下の通りである。

○：「べたつき有」の回答が 5 人以下

△：「べたつき有」の回答が 6 ～ 1 5 人

×：「べたつき有」の回答が 1 6 人以上

⑮ 耐熱試験

試験片の破断強度と破断伸びを上記④項と同様に測定し、その後、試験片を 1 1 0 ℃において 5 0 0 時間放置した。高温下に放置した後の試験片の破断強度と破断伸びを再度測定した。得られた値を、高温下に放置する前に測定した値と比較し、強度保持率と伸び保持率を算出した。

外観変化については、試験片を高温に放置することで発生

した着色の有無を目視で判定した。

実施例 1

1 リットルの縮合用リアクターにジメチルテレフタレート（特級試薬）（日本国、和光純薬製）91 g、1, 4-ブタンジオール（特級試薬）（日本国、和光純薬製）102 g、製造例 1 に準じて合成した PTMG を 130 g、イルガノックス 1010（スイス国、チバガイギー製）を 1.0 g 仕込み、窒素置換後、窒素雰囲気下で 200℃まで昇温した。テ

トライソプロポキシシタネート（1級試薬）（日本国、東京化成製）0.1 g をリアクターに添加した。リアクターの温度を 200℃で 30 分間保持し、次いで 230℃に昇温し、2 時間 30 分のエステル交換反応を行った。リアクターより留出したメタノール量の理論値は 95%であった。

次にリアクターの温度を 250℃に上げ、30 分かけて 0.5 mmHg まで減圧し、その後、縮合反応を 2 時間 30 分を行った。その結果、透明で粘ちようなポリエーテルエステルエラストマーを得た。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの各種物性を上記の方法に従って評価し、表 2 にその結果を示した。

実施例 2

仕込のジメチルテレフタレートを 91 g、1, 4-ブタン

ジオールを 102 g、製造例 1 に準じて合成した PTMG を 180 g とした以外は実施例 1 と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表 2 にその結果を示した。

実施例 3

仕込のジメチルテレフタレート 91 g、1,4-ブタンジオール 102 g、PTMG の量を 230 g とした以外は実施例 1 と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表 2 にその結果を示した。

実施例 4

製造例 2 に準じて合成した PTMG を用いた以外は実施例 1 と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表 2 にその結果を示した。

実施例 5

製造例 3 に準じて合成した PTMG を用いた以外は実施例 1 と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表2にその結果を示した。

実施例 6

製造例4に準じて合成したPTMGを用いた以外は実施例1と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表2にその結果を示した。

比較例 1

製造例1において、蒸留塔5より得られた、PTMGが濃縮された濃縮液の1部をPTMGとして用い、実施例1と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。尚、使用したPTMGの数平均分子量は1950、分子量分布は1.65、高分子量PTMG含有量は2.4重量%、ヘテロポリ酸含有量は1500重量ppbであった。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表2にその結果を示した。

比較例 2

比較例1と同じPTMG 230g、ジメチルテレフタレート 91g、1,4-ブタンジオール 102gを用いて実施例1と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表2にその結果を示した。

比較例3

P T M Gとして日本国、保土ヶ谷化学製のポリオキシテトラメチレングリコール（P T G - 1 8 0 0）1 3 0 g、ジメチルテレフタレート9 1 g、1、4 - ブタンジオール1 0 2 gを用いて、実施例1と同様にポリエーテルエステルエラストマーを製造した。尚、使用したP T M Gの数平均分子量は1 8 9 7、分子量分布は2 . 5 4、高分子量P T M G分子含有量は1 3 . 3 9 重量%、ヘテロポリ酸含有量は0 重量 p p bであり、いずれも上記した条件での分析によって求められた値である。

得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を上記の方法に従って評価し、表2にその結果を示した。

表 2

エラストマーの特性	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		比較例 1		比較例 2		比較例 3	
	η_{rel}	1.68	1.88	1.88	1.75	1.75	1.73	1.73	1.73	1.73	1.63	1.63	1.65	1.65	1.75	1.75	1.68	1.68
融点 (°C)		205	180	180	172	172	196	196	210	202	202	203	203	203	160	160	200	200
ソフトセグメント含有量 (wt%)		42.4	56.2	56.2	70.6	70.6	43.8	43.8	42.8	42.5	42.5	43.0	43.0	43.0	72.3	72.3	42.7	42.7
機械物性	破断強度 (kgf/cm ²)	255	210	210	165	165	220	220	280	235	235	235	235	235	110	110	205	205
	破断伸び (%)	860	920	920	1030	1030	880	880	900	850	850	860	860	860	910	910	805	805
	硬度 (D)	48	37	37	28	28	48	48	46	49	49	49	49	49	27	27	50	50
	10%モジュラス (kgf/cm ²)	90	55	55	25	25	97	97	86	103	103	117	117	117	43	43	127	127
低温特性 (-25°C)	弾性回復率 (%)	78.5	63.8	63.8	52.0	52.0	82.0	82.0	65.0	80.5	80.5	82.5	82.5	82.5	63.5	63.5	85.5	85.5
金型離型性		◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	△	○	○
	ダンロップ反撥弾性 (%)	65.0	69.1	69.1	79.1	79.1	67.0	67.0	68.0	61.5	61.5	60.5	60.5	60.5	75.2	75.2	60.5	60.5
圧縮永久歪み (%)	室温	22	25	25	29	29	28	28	18	23	23	29	29	29	35	35	25	25
	70°C	48	55	55	65	65	53	53	42	49	49	54	54	54	70	70	58	58
ピカット軟化温度 (°C)		150	135	135	125	125	140	140	156	147	147	145	145	145	115	115	142	142
テーパー摩耗 (mg)		100	136	136	140	140	125	125	80	130	130	110	110	110	150	150	150	150
デマーシヤ屈曲 (mm)		3.0	2.3	2.3	2.1	2.1	4.5	4.5	2.0	3.8	3.8	4.5	4.5	4.5	6.9	6.9	4.6	4.6
べたつき性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	×	×	△	△
	強度保持率 (%)	99	98	98	96	96	97	97	98	90	90	56	56	56	56	56	74	74
	伸び保持率 (%)	98	99	99	98	98	96	96	97	95	95	65	65	65	54	54	68	68
	外観変化	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	黄褐色	黄褐色	黄褐色	黄褐色	黄褐色	なし	なし

耐熱試験
(110°C、
500時間)

表 2 の結果から、特定の P T M G を用いて製造した各実施例のポリエーテルエステルエラストマーは、本発明の要件を満たしていない P T M G を用いて製造した比較例のポリエーテルエステルエラストマーよりも優れた物性を有していることが明らかとなった。特に比較例のポリエーテルエステルエラストマーは、いずれも耐熱試験後の強度保持率及び伸び保持率が本発明のポリエーテルエステルエラストマーよりも劣っていた。

産業上の利用可能性

本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、従来のポリエーテルエステルエラストマーと比べて低温特性、耐屈曲性、耐磨耗性および弾性回復性などのエラストマーとして必要な基本的性能に優れるのみならず、従来得られなかった高い機械的強度や伸び、小さい圧縮永久歪み、高い軟化温度、射出成形における金型離型性、成形品表面のべたつきのない指触感を有する。従って、本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、自動車部品（特にエンジン周りや内装）、チューブ、ホース、ギア、電線被覆材等の工業用品、ポリエステルやポリカーボネート樹脂の耐衝撃性改良材として有利に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、

(B) 少なくとも1種の炭素数2～10の脂肪族ジオール又は脂環式ジオール、及び

(C) ポリオキシテトラメチレングリコール
からなる共重合体を包含するポリエーテルエステルエラストマーであって、

該ポリエーテルエステルエラストマーはポリオキシテトラメチレングリコール単位を、該ポリエーテルエステルエラストマーの重量に対して10～90重量%含有し、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の

(1)～(4)の特性を有することを特徴とする、ポリエーテルエステルエラストマー。

(1) 数平均分子量が500から4000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が2.0以下であり；

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシ

テトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される；及び

(4) ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbである。

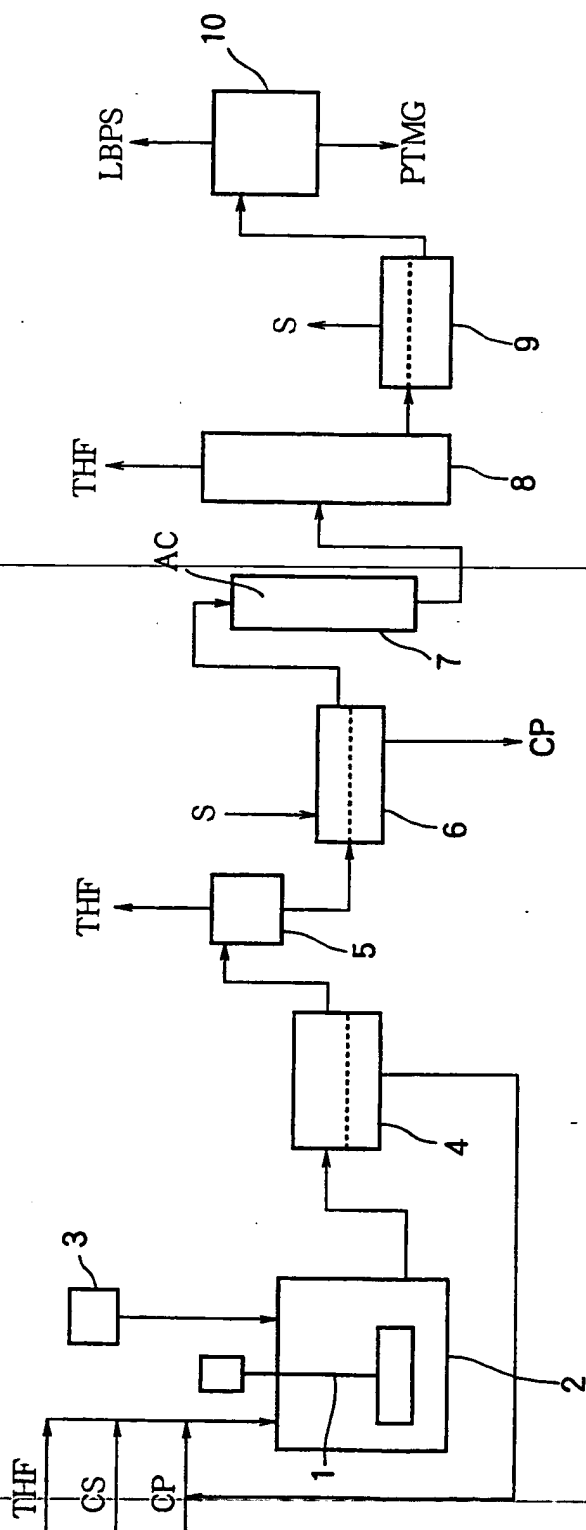
2. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの数平均分子量が700～3000であることを特徴とする、請求項1のポリエーテルエステルエラストマー。

3. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量分布が1.75以下であることを特徴とする、請求項1のポリエーテルエステルエラストマー。

4. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が2～5重量%であることを特徴とする、請求項1のポリエーテルエステルエラストマー。

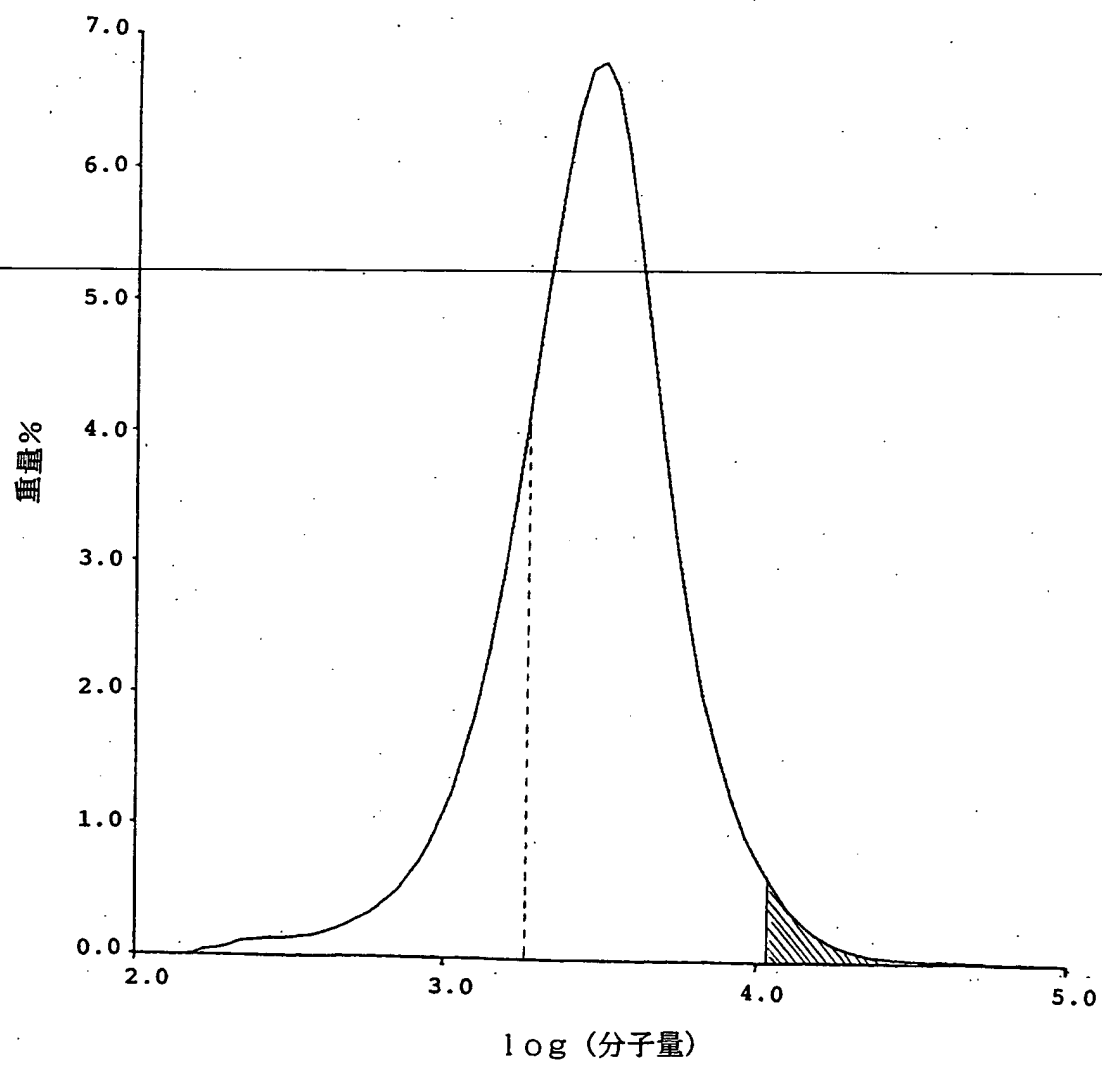
5. 該ポリオキシテトラメチレングリコールのヘテロポリ酸含有量が10～500重量ppbであることを特徴とする、請求項1のポリエーテルエステルエラストマー。

FIG.1



2 / 2

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08G63/672

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-249211, A (Teijin Limited), 07 November, 1991 (07.11.91), page 1, lower left column, line 5 to page 1, lower right column, line 4 (Family: none)	1-5
A	JP, 60-53531, A (Toray Industries, Inc.), 27 March, 1985 (27.03.85), page 1, lower left column, line 5 to page 1, lower right column, line 8 (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2000 (13.11.00)Date of mailing of the international search report
21 November, 2000 (21.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/05563

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/672

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-249211, A (帝人株式会社)、 7. 11月. 1991 (07. 11. 91)、第1頁左下欄第5行 - 同頁右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 60-53531, A (東レ株式会社)、 27. 3月. 1985 (27. 03. 85)、第1頁左下欄第5行 - 同頁右下欄第8行 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456